

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172886

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl. C22C 1/02
C22C 1/00
C22C 14/00
C22C 19/03

(21)Application number : 03-170712 (71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
FURUYA YASUBUMI
KANTO SPECIAL STEEL
WORKS LTD
(22)Date of filing : 15.06.1991 (72)Inventor : FURUYA YASUBUMI
MASUMOTO TAKESHI

(54) TI-NI-CU SHAPE MEMORY ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a shape memory alloy having superior characteristics and excellent in corrosion resistance under the extremely severe environment of strong acidity or strong alkalinity by rapidly solidifying a molten Ti-Ni-Cu alloy of specific composition on a rotating roll at specific cooling rate.

CONSTITUTION: This Ti-Ni-Cu shape memory alloy can be obtained by rapidly solidifying a molten $\text{Ti}(50 \pm y, y \leq 2\text{at}\%) - \text{Ni}(50 - y - x) - \text{Cu}(x\%)$ alloy. In the alloy, it is preferable to regulate Cu content (x) to 10-20%, particularly 11.0-16.0%, or to 3.0-7.0%. The rapid solidification of this alloy molten is done by using a rotating roll and regulating cooling rate to (20 to 50)m/sec. By using this Ti-Ni-Cu shape memory alloy, the final sheet products can be easily produced. Moreover, this alloy has sharp responsibility attendant on temp. changes and superior thermal-mechanical energy conversion efficiency and causes no deterioration in the shape memory effects during repeated use, and further, it can be used over a long period under the extremely severe environment of extremely strong acidity or alkalinity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.08.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172886

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	1/02	J		
	1/00	C		
	14/00	Z		
	19/03	A		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-170712

(22)出願日 平成3年(1991)6月15日

(71)出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71)出願人 591150580

古屋 泰文

宮城県仙台市青葉区三条町14-1-33

(71)出願人 000157142

関東特殊製鋼株式会社

神奈川県藤沢市辻堂神台1丁目3番1号

(72)発明者 古屋 泰文

宮城県仙台市青葉区三条町14-1-33

(72)発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22

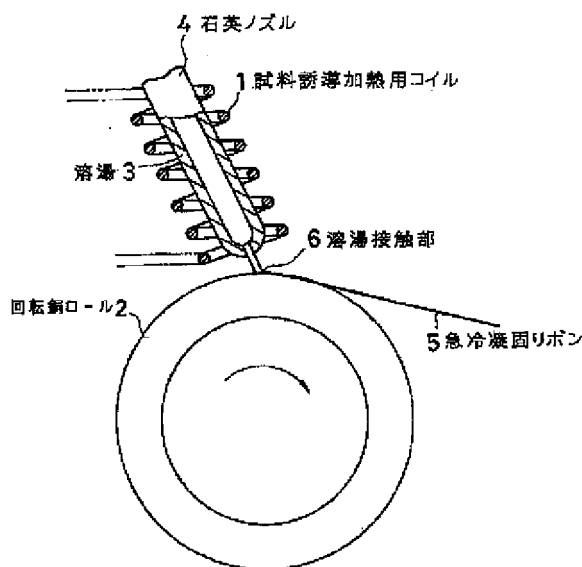
(74)代理人 弁理士 開口 宗昭

(54)【発明の名称】 Ti-Ni-Cu系形状記憶合金

(57)【要約】

【目的】 温度変化に伴う応答性、熱・機械エネルギー変換効率が良好で、繰り返し使用中に記憶効果の低下を生じるようなことはなく、極く強い酸性・アルカリ性極限環境下での長期使用が可能なTi-Ni-Cu系形状記憶合金を提供する。

【構成】 Ti-Ni-Cu合金溶湯を高純度Ar雰囲気中で試料誘導加熱用コイル1が巻回された石英ノズル2から直接回転銅ロール3に溶射して、溶湯接触部4において急速に冷却凝固させて急冷凝固リボン5を得た。その際、冷却速度を $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ °C/secに設定した。得られたTi-Ni-Cu系形状記憶合金リボンの寸法は、板厚が0.03mm、幅が2.0mm、長さが200mmであった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ti(50 \pm y, y \leq \pm 2 \text{ at} \%) - Ni(50 - y - x) - Cu(x \text{ at} \%)$ 系合金溶湯を急冷凝固させて得られることを特徴とする $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金。

【請求項2】 Cu の含有量 x が $10 \text{ at} \% < x \leq 20 \text{ at} \%$ である請求項1に記載した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金。

【請求項3】 Cu の含有量 x が $11.0 \sim 16.0 \text{ at} \%$ である請求項1または請求項2に記載した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金。

【請求項4】 Cu の含有量 x が $3.0 \sim 7.0 \text{ at} \%$ である請求項1に記載した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金。

【請求項5】 $Ti-Ni-Cu$ 系合金溶湯を回転ロールにより急冷凝固させるにあたりその冷却速度を $20 \sim 50 \text{ m/sec}$ とする請求項1または請求項2または請求項3または請求項4に記載した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、急冷凝固法により作製した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金に関するものであり、特に Cu 含有量および急冷速度を最適に調整した $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、 $Ti-Ni-Cu$ 形状記憶合金は、溶解・熱間加工プロセスにより最終形状の製品素材を得るのが一般的であった。この溶解・熱間加工プロセスによれば、高周波真空溶解、又はプラズマ溶解法等によって作られた鋳塊をプレス、圧延、鍛造等の熱間加工手段により所要の形状に加工して用いるものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この溶解・熱間加工プロセスにより $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金を得る場合には、 $Ti-Ni$ 合金は難加工性ゆえに、熱応答性の良い薄板製品を得るのは困難であり、特に $Cu = 10 \text{ at} \%$ 以上になると脆化し、極めて難加工性になるため薄板最終製品を得るのは不可能であった。また、溶解加工材料は、それを構成する多結晶方位が図10に示すようにランダムのため、材料全体にわたる変態時期が場所によりずれて、その結果、変態ひずみ〜温度ヒステリシス曲線の温度幅 ($\Delta T = A_f - M_f$) が大きく、またループ変態点近傍での屈曲が丸くなり、温度変化に伴う形状記憶合金の応答性が鈍く、熱エンジンの出力効率やロボットアクチュエーターの高速応答に悪い影響がでる。

【0004】 さらに、変態結晶組織の不連続性から無駄な変態過程でのロスが生じ、熱→機械エネルギー変換効率は数%以下で、エネルギー開発材料および熱機械アク

チュエーターとしての普及が押さえられていた。しかも、結晶組織が粗粒で、基地の転移密度が小さいために、降伏応力が低く、繰り返し使用中に記憶効果の低下（記憶ボケ）が起こり、SMAの応用範囲を狭めていた。

【0005】 また、耐食性についても、本来、 $TiNi$ 系は良いのであるが、加工材料の粗結晶粒や表面不均質のため極く強い酸性・アルカリ性極限環境下での長期使用には問題が残されていた。従って、この発明は以上の従来の $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金の有する問題を解消し、薄板最終製品を容易に得ることができ、温度変化に伴う応答性が鋭く、また熱・機械エネルギー変換効率が良好で、さらには繰り返し使用中に記憶効果の低下（記憶ボケ）生じるようなことはなく、しかも極く強い酸性・アルカリ性極限環境下での長期使用が可能な $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従来の溶解加工形状記憶合金（主として $Ti-Ni$ 系）の欠点をできるだけ少なくするためには、その材料組織自体の改善が必要なが解る。即ち、変態歪〜温度ヒステリシス曲線を狭く、シャープにして、かつエネルギー変換性能を向上させ、実使用上重要な疲労劣化を強度を上げつつ抑えるためには、 $Ti-Ni$ 系合金組織を均質・微細・かつ結晶方位をできるだけ揃えて、材料全体が同時に熱弾性マルテンサイト変態を起こすように仕向けければ良い。また、材料形状も熱応答性を上げ、俊敏な形状記憶現象を得るためには、より薄くして比表面積を増やし、冷却時の熱拡散を促進させる必要がある。

【0007】 以上の諸条件を充たす新素材開発のために、本発明者らは $TiNiCu$ 溶湯をノズルから直接 Cu 冷却ロールに射出して、最終 $TiNiCu$ 薄板（約 $20 \sim 300$ ミクロン厚さ）を得る回転急冷凝固法（Melting-spinning Technique）を採用し試みた。その結果、かかる回転急冷凝固法による急冷効果により、均質で極く微細な異方性（数ミクロン以下の柱状結晶）組織を得ることができ、さらに、下部組織は高転移密度となっているため、降伏による塑性歪が生じ難く、相変態以外のエネルギーロスがないために、熱・機械エネルギー変換性能の向上および形状記憶疲労劣化も抑制され、耐食性の向上もはかれることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】 すなわちこの発明によれば、 $Ti(50 \pm y, y \leq \pm 2 \text{ at} \%) - Ni(50 - y - x) - Cu(x \text{ at} \%)$ 系合金溶湯を急冷凝固させて得られる $Ti-Ni-Cu$ 系形状記憶合金が提供される。

【0009】 またこの発明によれば、 $Ti(50 \pm y, y \leq \pm 2 \text{ at} \%) - Ni(50 - y - x) - Cu(x \text{ at} \%)$ 系合金溶湯を急冷凝固させると共に Cu の含有量

x が $10\text{at}\% < x \leq 20\text{at}\%$ であるTi-Ni-Cu系形状記憶合金が提供される。

【0010】さらにこの発明によれば、Ti ($50 \pm y$, $y \leq \pm 2\text{at}\%$) - Ni ($50 - y - x$) - Cu ($x\text{at}\%$) 系合金溶湯を急冷凝固させると共にCuの含有量 x が $11.0 \sim 16.0\text{at}\%$ であるTi-Ni-Cu系形状記憶合金が提供される。

【0011】加えてこの発明によれば、Ti ($50 \pm y$, $y \leq \pm 2\text{at}\%$) - Ni ($50 - y - x$) - Cu ($x\text{at}\%$) 系合金溶湯を急冷凝固させると共にCuの含有量 x が $3.0 \sim 7.0\text{at}\%$ であるTi-Ni-Cu系形状記憶合金が提供される。

【0012】またさらにこの発明によれば、Ti ($50 \pm y$, $y \leq \pm 2\text{at}\%$) - Ni ($50 - y - x$) - Cu ($x\text{at}\%$) 系合金溶湯を回転ロールにより急冷凝固させるにあたりその冷却速度を $20 \sim 50\text{m/sec}$ とするTi-Ni-Cu系形状記憶合金が提供される。

【0013】この発明において用いられる急冷凝固法としては例えば溶湯を直接Cu冷却板などに吹き付け急冷し小試験片を作成するガン法、連続薄板作成用の回転ロール(単、双ロール)法、細線作製に適する回転液中紡糸法、急冷粉末を作るスプレー法がある。

【0014】以上の各急冷法の中で、回転ロール法(単ロール)によって急冷凝固を行うときには、その冷却速度は $20 \sim 50\text{m/sec}$ とするのが良い。冷却速度が 20m/sec 未満である場合には急冷金属組織(特に、結晶粒径)が粗大化し、かつランダム方位化し形状記憶変態のみだれを生じ、多結晶の様に形状記憶効果、耐疲労劣化性、耐腐食性が低下してしまう。逆に冷却速度が 50m/sec である場合には金属組織は非晶質化(アモルファス)して結晶変態に基づく形状記憶現象は現れなくなり好ましくない。

【0015】この発明において、Cuの含有量 x は $10\text{at}\% < x \leq 20\text{at}\%$ とするのが良い。この領域は通常の溶解・加工プロセスでは材質脆化(粒界脆化など)が起こり、大きな圧延加工は困難となる。 x が $10\text{at}\%$ 未満では変態ひずみ $\Delta \varepsilon_{SE}$ は大きいものの、その変態温度幅 ΔT は大きくなり実用上好ましくない。

【0016】またこの発明のうち、熱・機械的エネルギー変換効率 η に関しては、Cu含有量 x が $11.0 \sim 16.0\text{at}\%$ とするのが良く、好ましくは $12.0 \sim 14.0\text{at}\%$ とするのが良い。 x が $11.0\text{at}\%$ 未満では変態ひずみは大きくなるが、変態温度差 ΔT が大きくなり、逆に x が $16.0\text{at}\%$ を越えると、変態温度幅 ΔT は小さいが変態ひずみが急減し、実用上好ましくない。また、 x が $12.0\text{at}\%$ 未満または $14.0\text{at}\%$ を越える範囲では熱エネルギー変換性能を示すパラメーター η が低下し、閉鎖系での使用に不都合となるので好ましくない。

【0017】さらにこの発明において、Cuの含有量 x

は $3.0 \sim 7.0\text{at}\%$ とするのが良い。すなわち、自然解放系熱源(放棄されて未開発の低品位熱源、例えば温泉、工場温排水など)からの熱エネルギーの回収を図る場合は、この x が $3.0 \sim 7.0\text{at}\%$ の領域で、その回収性能パラメーター μ が最も大きく、有利となるからである。Cuの含有量 x が $3.0\text{at}\%$ 未満では変態温度幅 ΔT が大きくなりすぎて(30°C 以上)応用範囲とその実用性が狭まる。一方、 x が $7.0\text{at}\%$ を越えると ΔT は急激に小さくなるが、変態ひずみと μ が急激に低下して熱エネルギー回収性能が低下してしまうので不都合となる。

【0018】

【作用】一般に溶湯急冷凝固法により金属溶湯を急冷凝固させる場合、冷却速度(ロール回転速度)を早くするに従って、金属組織はデンドライト相から微細結晶化され、等軸柱状結晶をへて超急冷速度($1 \times 10^6^\circ\text{C/sec}$ 以上)でアモルファスに変化する。Ti-Ni-Cu溶湯の急冷速度を例えば 40m/s ($1 \times 10^6^\circ\text{C/sec}$)とすると、金属組織は図9に示される様な板厚方向に結晶軸が揃った微細柱状晶(結晶粒径 $= 2 \sim 3$ ミクロン)となる。この点につきX線結晶構造解析を行っても結晶方向がそろっていることが確認される。従ってこの急冷速度で冷却したTi-Ni-Cu系形状記憶合金は、このような金属組織を有することから、次のような機能上の有するに至る。

【0019】柱状晶形成により、結晶方位がそろっているために、かかるTi-Ni-Cu系形状記憶合金では、全体として同時に均一な変態が生じる。従って、急冷凝固法により、形状記憶変態ひずみの大きい結晶方位を材料の長手方向にそろえるようにすれば、材料全体として変態ひずみを大きくすることができる。また、微細柱状結晶のため、素材全体として変態が同時に起こり、その結果、変態温度幅 ΔT は小さくなり、またヒステリシスはシャープになる。また微細結晶組織であるため、材料降伏応力が高くなり、負荷応力安定性が向上する。

【0020】さらに微細結晶で降伏応力が高く、かつ結晶方位がそろっている結果として、繰り返し使用に対して、塑性歪・転移が導入されにくく、機能疲労劣化(記憶ボケ)しにくくなる。この発明のTi ($50 \pm y$, $y \leq \pm 2\text{at}\%$) - Ni ($50 - y - x$) - Cu ($x\text{at}\%$) 系合金で、Cuの添加量 x を $5\text{at}\%$ とすると、冷却過程における変態経路は立方晶から単斜晶という経路をたどる。この変態機構は1段階の変態機構であり、大きな変態ひずみは得られるものの、そのためには外界からの大きな熱源が必要となるため変態温度幅は大きい。

【0021】一方、この発明のTi ($50 \pm y$, $y \leq \pm 2\text{at}\%$) - Ni ($50 - y - x$) - Cu ($x\text{at}\%$) 系合金で、Cuの添加量 x を $15\text{at}\%$ 程度とすると、その付近では立方晶から斜方晶、さらに単斜晶という経路をたどる。この場合、変態ひずみは小さくなるが、順

次、変態過程での結晶核生成や成長が抑えられるために変態履歴すなわち変態温度幅は小さく、また、スムーズな変態過程をたどり、その結果として、エネルギー変換性能が良好になるものと推測される。

【0022】

【実施例】以下にこの発明の実施例を説明する。図1に示す回転急冷凝固装置を用い、Ar雰囲気中でTiNiCuインゴット素材をアーク溶解して得た表1に示す組成のTi-Ni-Cu合金溶湯を、高純度Ar雰囲気中で、試料誘導加熱用コイル1が巻回された石英ノズル2から直接回転銅ロール3に溶射して、溶湯接触部4にお*

*いて急速に冷却凝固させて急冷凝固リボン5を得た。その際、冷却速度を $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ℃/secに設定し、ロール速度を20~40m/sec、冷却用銅ロール（直径=200mm）回転速度を2000~4000rpmとした。得られたTi-Ni-Cu系形状記憶合金リボンの寸法は、板厚が0.03mm、幅が2.0mm、長さが200mmであった。かかる合金リボンにつき表2に示す諸特性を評価した。

【0023】

【表1】（合金化学組成）

成分	Ti	Ni	Cu
含有量 (at%)	50	50-x	x(=0.5, 10.0, 13.0, 15.0, 20.0)

【0024】

※ ※ 【表2】（評価特性および評価条件または評価法）

評価特性	評価条件または評価法
変態ひずみ～温度ヒステリシス曲線	一定応力・荷重下測定
単位体積当たりの吸熱量	示差熱走査型熱量計 (DSC、条件10K/min)
疲労劣化（記憶ボケ）	通電加熱・強制水冷方式
耐食性	ポテンシオスタット分極曲線測定

【0025】以上の諸特性の評価結果につき、図2～図8に示す。図2から図7までの変態ひずみ～温度ヒステリシス曲線は実際の使用条件を想定して、外部からの負荷応力 $\sigma = 65$ MPa条件下で得られた結果である。なお比較例として、実施例と同一の成分のTi-Ni-Cu溶解加工材料につき、実施例と同様にして諸特性を評価した結果を示す。

【0026】図2、3のヒステリシスループに示されるように、As、Ar、Ms、Mf点は図3に示す溶解加工材では丸くなっているのに対し、図2に示す実施例のTi-Ni-Cu系形状記憶合金ではそれらは鋭角で、変態温度幅 $\Delta T (= Af - Mf)$ は小さい。また図4は負荷応力を変化させた場合の変態ひずみ～温度ヒステリシス曲線を示す。図に示されるように、応力増加に対して、急冷材料のヒステリシス曲線は安定で、溶解加工材料のヒステリシスループに比べ実施例のTi-Ni-Cu系形状記憶合金のヒステリシスループは、狭くシャープでありかつ変態温度差 ΔT も小さく保たれ、外部負荷応力に対しての特性・機能の安定性が高いといえる。

【0027】次に図5から図7にTi-Ni-Cu系形状記憶合金のCu添加量を0~20at%に変化させた

ときの、ヒステリシスループ、熱エネルギー変換・回収性能と ΔT 変化等についての評価結果を示す。

【0028】図6中、熱エネルギー回収性能（自然熱エネルギー開放系での性能）パラメーター μ は（1）式で示される。

$$\mu = \sigma \cdot \varepsilon / 2 \cdots \cdots (1)$$

σ : 負荷応力

ε : 変態ひずみ幅（ここでは、逆変態過程、AsからAfの間で定義したもの）

【0029】また図6中熱エネルギー変換性能（閉鎖系で外部より熱を導入して機械エネルギーを取り出す性能）パラメーター η は（2）式で定義される。

$$\eta = (\sigma \cdot \varepsilon) / \Delta q \cdots \cdots (2)$$

Δq : 変態時に単位質量当たり吸収される熱量（DSCより測定）

図5、6に示されるように、変態ひずみ $\Delta \varepsilon$ はCu5%で最大になり、また変態温度差 ΔT はCu10at%以上で10℃以下となり、Cu=15~17at%で最小値6℃を示すに至った。

【0030】また、図6に示されるように熱エネルギー回収性能パラメーター μ はCu5%前後で最大となり、

一方熱エネルギー変換性能パラメーター η はCu13at%前後で最大値を示し、図中下部に○として記載されている溶解加工材に比べて、Cu=0.10at%では2~3倍、さらにCu=13at%付近の狭い化学組成域では、最高5~6倍程度の大幅な向上が認められる。従って、図6中斜線部がこの発明の実施例の急冷凝固材の特性優位域で有るということができる。さらに図7に示されるように、各変態点はCu13%前後で313Kと、最も低くなる。このデータからTi(50±y, y≤±2at%)—Ni(50—y—x)—Cu(xat%)系合金でy成分の調整若しくは第4元素(Co、Feなど)の添加効果により、さらに室温以下の低温度レベルまで変態点の調整が可能となれば、常温付近の温度差で駆動できる形状記憶熱エンジンが可能となる。

【0031】図8は本実施例のTi—Ni—Cu系形状記憶合金につき、塩酸(1N/HCl)中での分局曲線を測定したものである。図に示されるように各分曲線の最下点、いわゆる自然電極電位レベルで比較しても従来の溶解加工材に比べて、耐食性は100倍から1万倍程度の大幅な向上が可能ながわかる。

【0032】

【発明の効果】以上のようにこの発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金によれば、次のような優れた効果が奏される。

1. 変態時の単位体積当たりの吸収熱を機械仕事に変換する性能が向上され、低温度差熱資源媒体からの熱エネルギー回収性能が2~3倍(Cu=13at%で最大5~6倍)向上される。

2. 通常の溶解加工材料より変態温度幅が狭く、この変態温度幅 ΔT はCu=15~17at%付近で最小6℃を示し、温度変化に対し敏感であり、急激な変態ひずみ伸縮機能を有するとともに、変態ひずみも溶解加工材料よりも大きい。

3. 繰り返し使用に伴う機能劣化(記憶ボケ)が大幅に減少(1/10程度)される。

4. 酸化雰囲気(1N—HCl)塩酸中での耐食性が大幅に向上(100~1万倍)される。

【0033】この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金は以上のような優れた機能を有することから、以下のような適用が可能となる。

(1) 熱機械的応用

温度センサと駆動素子とを兼ね備えた形状記憶合金をサーマルアクチュエーター(熱機械駆動素子)として用いて、サーモスタット、火災報知機、温室窓自動開閉、電気回路保護用スイッチ、パイプ継ぎ手、さらにはロボット用の人筋肉(通電抵抗加熱・冷却による超小型サーマルアクチュエータ)等として使用する場合、前述の特徴は有利に働く。即ち、例えば、温度センサとしては非常に狭い温度範囲で変態が終了する(Cu=13at%付近ではAs→Af点、Ms→Mf点は1℃以内)こと、

及び変態温度幅も10℃以内(10at%以上、最小=6℃、Cu=13at%)なので、外界の温度変化に極めて敏感に反応することが可能となる。さらに、繰り返し記憶ボケも大幅に抑制される(溶解加工材料の1/10程度)ので、長期の繰り返し使用とその信頼性が増すことになる。また強酸性環境下でも耐食性が大幅に向上(最高1万倍)しているので、極悪な環境下でも使用できる熱機械素子となりえることも解る。

【0034】さらに、熱を機械エネルギーに変換する効率が従来材に比べ3倍程度良いために、従来よりも小さな熱源(加熱電力消費)でロボットアクチュエーターの駆動が可能になり、省エネルギーが可能になる。また、この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金は、溶解加工では不可能な、極めて薄い帯板(20~300ミクロン)が作成できるので、冷却時に表面からの熱放散がされやすく、変態サイクルでのアクチュエータの応答性を大幅に改善することができる。

【0035】(2) 熱エネルギー変換材料的応用例
この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金の熱弾性マルテンサイト変態を応用して、工場排水、発電プラント、温泉などからの、いわゆる低温度差熱エネルギーから機械的エネルギーを抽出することができる。この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金の諸特性から、従来の溶解加工材料に比べて狭い温度幅(10℃以下)で変態サイクルが終了するために、従来よりも極めて狭い温度差熱源からのエネルギー回収が可能となり、しかも疲労劣化も押さえられるので長時間の使用に耐えることができる。また、大きな変態ひずみを得ることができるので、解放系熱源からの大きなエネルギー回収率が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金を得るために用いられる急冷凝固装置の模式図である。

【図2】 この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金のヒステリシスループを示す図である。

【図3】 従来材のヒステリシスループを示す図である。

【図4】 この発明のTi—Ni—Cu系形状記憶合金と従来材のヒステリシスループの各変態点の状態を比較して示す図である。

【図5】 この発明の実施例のTi—Ni—Cu系形状記憶合金でCu添加量を0~20%に変化させたときのヒステリシスループの変化を示す図である。

【図6】 この発明の実施例のTi—Ni—Cu系形状記憶合金でCu添加量を0~20%に変化させたときの熱エネルギー回収性能 μ 、熱エネルギー変換性能 η 、変態温度差 ΔT の変化を総合的に示す図である。

【図7】 この発明の実施例のTi—Ni—Cu系形状記憶合金でCu添加量を0~20%に変化させたときの各変態温度の変化を総合的に示す図である。

【図8】 この発明の実施例のTi-Ni-Cu系形状記憶合金の塩酸(1N/HCl)中での分極曲線を示す図である。

【図9】 この発明のTi-Ni-Cu系形状記憶合金の組織を示す図である。

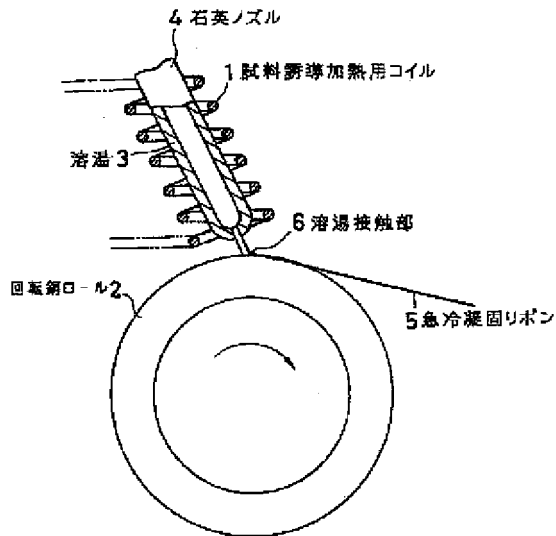
【図10】 この発明のTi-Ni-Cu系形状記憶合金の組織を示す図である。

* 【符号の説明】

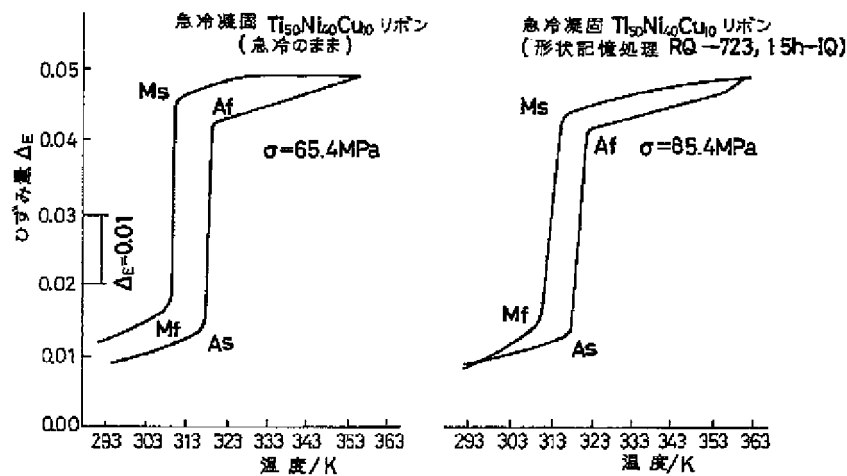
- 1 試料誘導加熱用コイル
- 2 石英ノズル
- 3 回転Cuロール
- 4 溶湯接触部
- 5 急冷凝固リボン

*

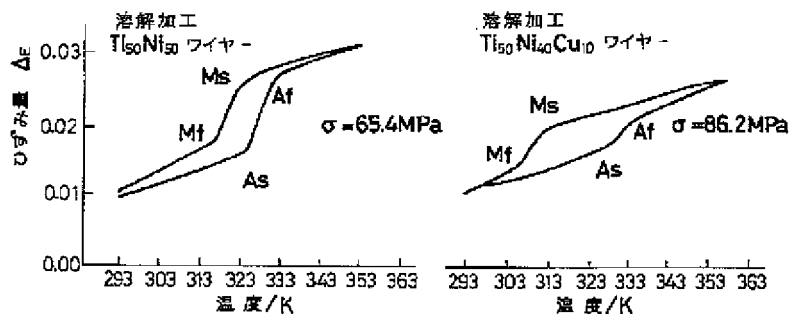
【図1】



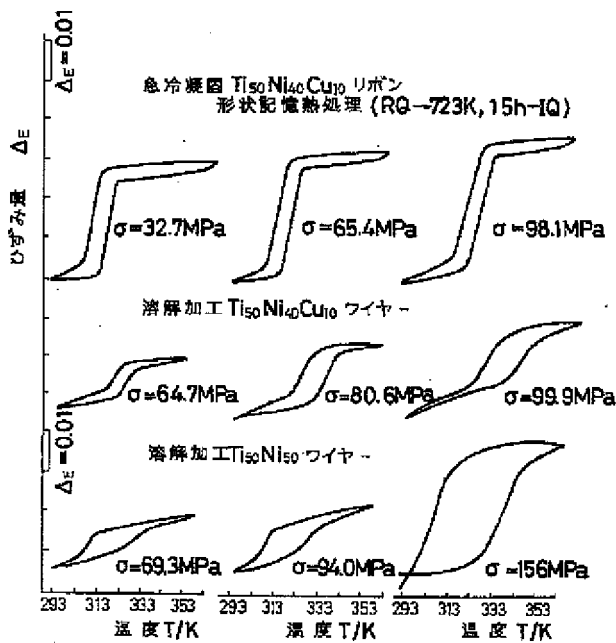
【図2】



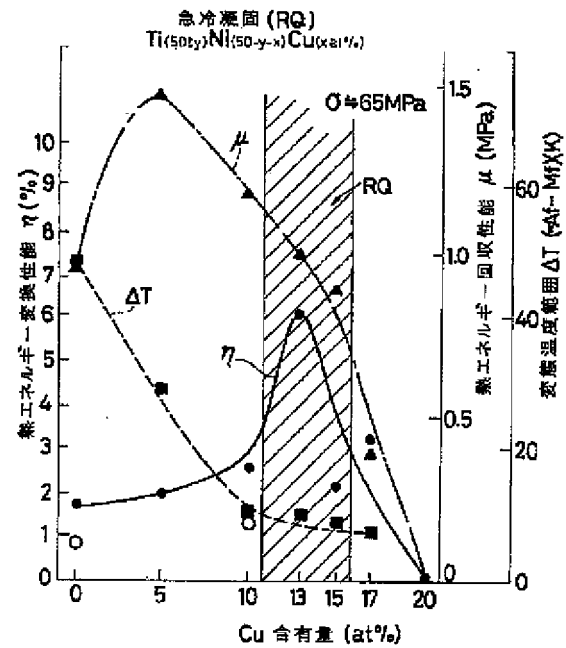
【図3】



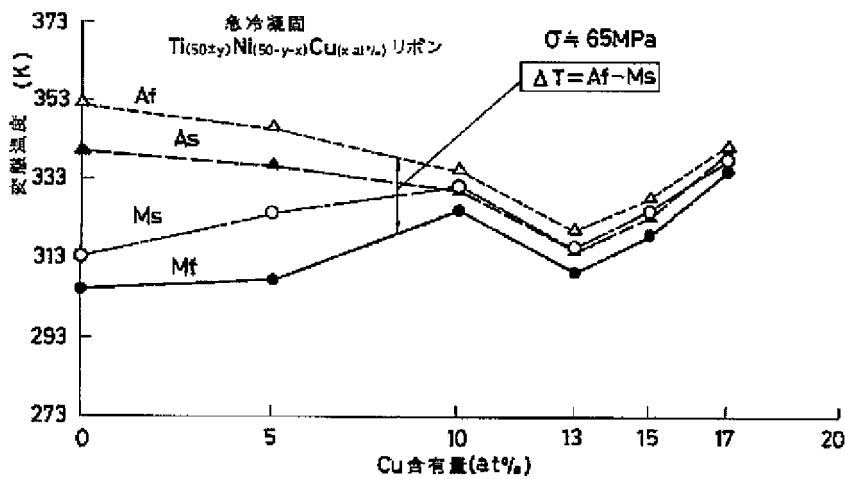
【図4】



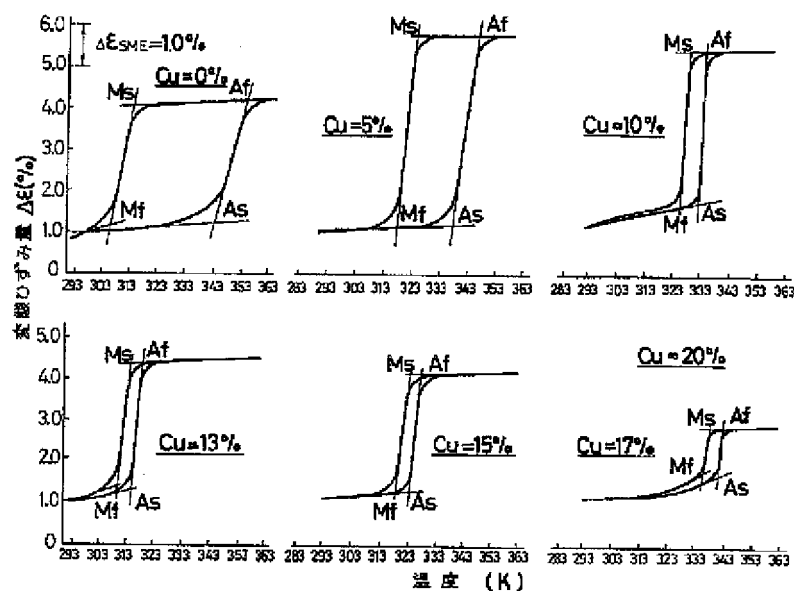
【図6】



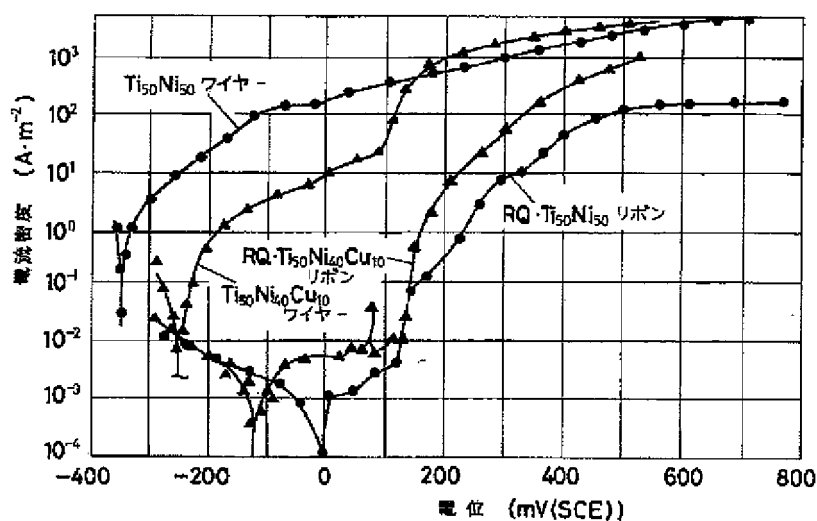
【図7】



【図5】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成5年9月30日

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図9

【補正方法】削除

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図10

【補正方法】削除